

特開平8-245341

(43) 公開日 平成8年(1996)9月24日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 1 K 7/02			A 6 1 K 7/02	K
C 0 1 B 13/32			C 0 1 B 13/32	
C 0 9 B 67/02			C 0 9 B 67/02	Z

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平7-56120	(71) 出願人	000004008 日本板硝子株式会社 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号
(22) 出願日	平成7年(1995)3月15日	(72) 発明者	堂下 和宏 大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本 板硝子株式会社内
		(72) 発明者	横井 浩司 大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本 板硝子株式会社内
		(72) 発明者	竹村 和夫 大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本 板硝子株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 大野 精市

(54) 【発明の名称】 フレーク状粉体の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 色素溶出が少なく、より良い耐ブリード性、耐水性、耐汗性等を示す着色フレーク状粉体を提供する。

【構成】 加水分解および縮重合可能な有機金属化合物を含む液を養生して前記有機金属化合物をその重合度が100～3500になるように縮重合し、ついでこの液に酸性染料を添加して得た溶液を、表面が平滑な基板上に塗布し、乾燥・剥離・加熱することを特徴とする酸性染料を含有する金属酸化物フレーク状粉体の製造方法である。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 加水分解および縮重合可能な有機金属化合物を含む液を養生して前記有機金属化合物をその重合度が100～3500になるように縮重合し、ついでこの液に酸性染料を添加して得た溶液を、表面が平滑な基板上に塗布し、乾燥・剥離・加熱することを特徴とする酸性染料を含有する金属酸化物フレーク状粉体の製造方法。

【請求項2】 前記加水分解および縮重合可能な有機金属化合物を含む液が、加水分解および縮重合可能な有機金属化合物、水、アルコール、及び酸からなるものである請求項1記載のフレーク状粉体の製造方法。

【請求項3】 前記金属酸化物が、シリカ、チタニア、アルミナ、およびジルコニアからなる群から選ばれた少なくとも1種である請求項1または2記載のフレーク状粉体の製造方法。

【請求項4】 前記酸性染料が、タール系合成色素または天然色素またはそれらの混合物である請求項1～3のいずれかに記載のフレーク状粉体の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、フレーク状粉体、特に着色剤として化粧料中に配合するに適した色素含有フレーク状粉体の製造方法に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】従来、化粧料用着色剤として、タール系合成色素や天然色素等が使用されている。これら着色剤を、化粧料基剤中にそのまま添加混合した場合、時として分散が不完全で、色ムラや色ブツが観察されることがあり好ましくなかった。さらに、色素添加量が多くなると、皮膚や爪等に色素が強く付着し、処方時に共に配合される他の無機系顔料（例えば弁柄）との色分かれを生じ、メイクアップ効果を阻害する問題があった。また、使用感触も重く、伸ばしにくい欠点も有していた。よって、色素配合量に制限があり、高彩度の化粧料を得にくかった。

【0003】また、上記色素をタルクやマイカ等の無機顔料と混合して、無機顔料表面に色素を付着させて色素の分散性を向上させることも行われてきた。しかしながら、この場合には、色素の鮮明さが低下するという欠点を有し、また、化粧料の製造工程、例えば粉碎による剪断力により、容易に無機顔料から色素が脱離し、色分かれが生じる。

【0004】一方、再生フィブロイン微粉末を酸性染料で染色した着色顔料を化粧料に配合することも提案されている（例えば、特開昭61-37715）。この方法により、ある程度の耐光性、耐ブリード性の向上は認められるものの充分ではなく、また、染色効率が悪い、色素によっては高濃度に染色することが難しい、配合化粧料使用時に色素が脱離する場合がある等の問題があった。

た。

【0005】また、従来から化粧料に広く使用されているタール系合成色素は、発癌性、アレルギー性等、人体への有害性が問題となってから、化粧品として使用許可されている法定色素が年々減少していく傾向にあり、より安全性の高い色素の開発が望まれている。アレルギー性の低減方法としては、原料の精製や、色素の有機溶媒等による洗浄（例えば、特開昭57-192468、特開昭59-74164）、水溶液を活性炭処理後レーキ化する方法（例えば特公平4-51588）等が開示されている。これら方法で、処理された色素は、安全性が向上しているものの、製造工程が増えコスト高となる、精製や不純物除去を完全に行うには、非常に手間がかかる等の問題点があった。

【0006】より安全性の高い色素として、天然色素があるが、これは耐光性、耐ブリード性、耐熱性等に劣り、pHによる色相の変動が大きい等の問題点があった。

【0007】本発明者らは、先に酸性染料を含有するフレーク体の製造法について出願した（特願平6-198113）。この方法では、加水分解および脱水縮合可能な有機金属化合物、例えばシリコンテトラメトキシドのような金属アルコキシド、および酸性染料を含む溶液を、表面が平滑な基板上に塗布し、これを剥離することにより、有機色素を含有するフレーク体を得られる。このフレーク体は、人体に安全で皮膚刺激がなく、耐光性、耐ブリード性、耐熱性、耐水性、耐汗性、付着性、伸展性、分散性、色調に優れ、肌に対する感触が特に優れた化粧料に配合するに適した着色フレーク状粉体である。しかし、過酷な条件下では、必ずしも良好な耐ブリード性、耐水性、耐汗性を示さず、色素が溶出することがあった。

##### 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の従来技術に鑑み、色素溶出が少なく、より良い耐ブリード性、耐水性、耐汗性等を示すフレーク状粉体を提供するものである。

##### 【0009】

【課題を解決するための手段】本課題を解決するため、本発明者らは、ある程度縮重合した有機金属化合物を含む液体に、酸性染料を添加して、これを基材上、好ましくは表面が平滑な基板上に塗布し、乾燥して基材から剥離させた後、熱処理すれば、簡単かつ効率的に、高濃度に酸性染料を含有することができ、かつ酸性染料溶出量が少ない着色フレーク状粉体が製造できることを見だし本発明に至った。

【0010】すなわち本発明の金属酸化物フレーク状粉体は、加水分解および縮重合可能な有機金属化合物を含む液を養生して前記有機金属化合物をその重合度が100～3500になるように縮重合し、ついでこの液に酸

性染料を添加して得た溶液を、表面が平滑な基板上に塗布し、乾燥・剥離・加熱することにより製造される。

\$

本発明に用いる加水分解および縮重合が可能な有機金属化合物としては、アルコキシル基を有する金属アルコキシドが好ましい。具体的には、シリコン、チタン、アルミニウム、ジルコニウム等のメトキシド、エトキシド、プロポキシド、ブトキシド等が、単体あるいは混合体として用いられる。得られるフレーク状粉体の組成は、金属酸化物、例えば純粋なシリカ、珪酸塩系、チタン酸塩系、アルミン酸系、ジルコニウム酸塩系の非晶質のものである。得られるフレーク状粉体の使用上の安全性安心感から、上記金属エトキシドが、さらに好ましく用いられる。これは、得られるフレーク状粉体中に残留している有機残基が、何等かの分解促進を受けた場合でも、分解生成物がエタノールであれば、化粧品使用上差し支えないことによる。

【0011】本発明において、まず、上記加水分解および縮重合が可能な有機金属化合物を含む液を準備する。この液は、通常は、上記有機金属化合物の他に、水、酸、及び、アルコールからなる。

【0012】上記水は、有機金属化合物の加水分解・縮重合を進めるためのものであり更に、後に添加する酸性染料を均一に溶解させるための働きをも有する。水の添加量は、全溶液中の10重量%以上、80重量%以下が良い。水添加量が10重量%より少ないと、後述の酸性染料の溶解量が少なくなり、高濃度の酸性染料を含むフレークを作製するのが難しくなる、有機金属化合物の加水分解が不充分でフレークの強度が低くなる等の傾向があり好ましくない。また、水添加量が80重量%より多いと、溶液中の固形分換算濃度が低くなりすぎて、必要な厚みのフレーク状粉体が得られ難くなり、フレークの収率が低くなり、好ましくない。

【0013】上記有機金属化合物の加水分解を促進するために、塩酸、硝酸、硫酸等の酸を添加するのが好ましい。酸の添加量は特に限定されないが、有機金属化合物に対してモル比で0.001～2が良い。添加酸量が、モル比で0.001より少ないと、有機金属化合物の加水分解の促進が充分でなく、またモル比で2より多くても、もはや加水分解促進の効果が向上せず、酸が過剰となり好ましくない。

【0014】上記有機金属化合物を含む液の溶媒は、実質的に上記有機金属化合物を溶解すれば基本的に何でも良いが、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類が好ましい。得られるフレーク状粉体の使用上の安全性安心感から、エタノールが、さらに好ましく用いられる。しかし前記有機金属化合物の加水分解反応で発生するアルコールで十分な場合には、溶媒は特に用いなくても良い。

【0015】次に、上記加水分解および縮重合が可能な

有機金属化合物を含む液を、30℃～80℃で0.5～200時間加熱して養生し、重合度が100～3500の、すなわち100量体～3500量体の前記有機金属化合物の予備縮重合体を液中に形成させる。

【0016】前記縮重合化した有機金属化合物の重合度が100より小さいと、得られるフレークからの酸性染料溶出量は、縮重合していない有機金属化合物を使用した場合と大差がない。また逆に重合度が3500より大きいと、酸性染料添加後の液体の寿命が短く、ゲル化が起こり易くなり、取り扱いが不便になり好ましくない。より好ましい重合度の範囲は150～3200である。

【0017】前記の、重合度が100～3500の有機金属化合物の縮重合体としては、前述のように有機金属化合物の加水分解・縮重合を経て作製される他、市販のオリゴマー体（例えば、10～11量体の三菱化学株式会社製MKCシリケートMS-56、5量体のコロコート株式会社製エチルシリケート40）をさらに加水分解・縮重合を進めたものも使用できる。

【0018】上記加熱養生条件については、30℃未満では上記範囲の重合度を有する予備縮重合体を得るのに、長時間を要するので経済的ではない。また80℃を越える加熱では得られる予備縮重合体の重合度の調節が困難となる。加熱時間は加熱温度によって異なるが、0.5時間未満の加熱で得られる予備縮重合体の重合度は100未満であり、逆に200時間を越える加熱で得られる予備縮重合体の重合度は3500を越えるので好ましくない。

【0019】ついで、この液に酸性染料を添加する。酸性染料は後述のようにフレーク状粉体中の酸性染料含有量が、0.5～40重量%、より好ましくは3～30重量%、になるようにこの液に溶解させる。この含有量が0.5%より少ないと酸性染料による着色効果が小さくなり、着色の色調が良くない等の理由で好ましくない。また、40%より多いと、フレーク状粉体からの酸性染料溶出が顕著に認められるようになるので、好ましくない。

【0020】上記酸性染料としては、タール系合成色素や天然色素等が好ましく用いられる。タール系合成色素の酸性染料としては、昭和41年8月31日厚生省令第30号による色素（通称法定色素）群から選定するのが、化粧品として使用する上で好ましく、赤色2号、赤色3号、赤色102号、赤色104号、赤色105号、赤色106号、黄色4号、黄色5号、緑色3号、青色1号、青色2号、赤色201号、赤色227号、赤色232号、橙色205号、橙色207号、黄色202号、黄色203号、緑色201号、緑色204号、緑色205号、青色202号、青色205号、褐色201号、赤色504号、黄色402号、黄色407号、緑色401号、緑色402号、紫色401号、黒色401号等が例示される。また、天然色素の酸性染料としては、クロシ

ン、サフラワーイエロー、ラッカイン酸、カルミン酸、ケルメス酸、カプサンチン、アナトー、ピキシン、カルタミン等が例示される。なお、本発明では、上記色素を1種のみ使用しても良く、二種以上混合して使用して良い。

【0021】上記の有機金属化合物の縮重合体を含む液中に、溶解しない酸性染料が残る場合は、界面活性剤を添加して酸性染料を均一分散させても良い。使用する界面活性剤は、特に限定されないが、上記フレーク状粉体が、化粧品として使用されることを考慮すると、化粧品原料基準記載の界面活性剤を用いるのが好ましい。ステアリン酸セッケンや各種の金属セッケン、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ジアルキルスルホコハク酸塩等が例示される。これらの界面活性剤は酸性染料と同時に添加しても良く、有機金属化合物の縮重合体を含む液の調製前に予め添加してしておいても良い。

【0022】その他、上記溶液の特性を変化させるために、例えば後述の塗布の条件に応じて、有機増粘剤等を上記の有機金属化合物の縮重合体を含む液中に添加しても良い。しかし、この添加量が多いと、乾燥剥離工程の歩留りが低下することがあるので、添加量は10重量%以下にとどめるべきである。

【0023】上記の有機金属化合物の縮重合体および酸性染料を含む液中に、例えば紫外線遮蔽効果の付与を目的として、酸化チタン、酸化セリウム、酸化亜鉛等の金属酸化物微粒子を添加しても良い。金属酸化物微粒子の添加については、特に限定されないが、金属酸化物粉体を予め水やアルコール等の溶媒に分散させておき、これを上記オリゴマー化した有機金属化合物を含む液体と混合するのが、取り扱い上好ましい。さらに好ましくは、水やアルコール等を分散媒とする金属水酸化物コロイド、含水金属酸化物コロイド、金属酸化物コロイド等を用いるのが、金属酸化物等の微粒子の分散安定性が高く、製造工程が簡略化されるので良い。

【0024】次に、酸性染料を添加・溶解して得た上記溶液を、表面が平滑な基板上に塗布する。上記基板は金属、ガラスあるいはプラスチック等の材質で、表面が平滑なものを用いる。このような基板に、上記の有機金属化合物の縮重合体および酸性染料を含む溶液を塗布し、0.2～50 $\mu\text{m}$ の薄い膜とする。この膜を常温～20 $^{\circ}\text{C}$ で3秒～10分乾燥すると、上記の有機金属化合物の縮重合が更に進行して膜は収縮するが、基板は収縮しないので、膜に亀裂が発生し、フレーク状となる。基板と膜との剥離が起こさせるためには、基板と膜との間に強い結合等の相互作用が少ない状態、例えば被塗布基材としてステンレスのような材質を用いることが好ましい。基板に付着したフレーク状膜は自然に、またはブラシで掻き落とすことにより、基板から剥離、分離される。

【0025】上記基板表面に塗布して膜を形成する技術は、公知の技術を用いればよく、例えば、上記の有機金属化合物を含む液体に基板を浸漬した後、引き上げる方法や、基板上に上記液体を滴下し、基板を高速で回転させる方法、基板上に上記液体を吹き付ける方法等が用いられる。

【0026】上記の剥離されたフレーク状物は次に加熱処理される。この加熱処理に関しては、その方法に特に制限はない。この加熱処理によって上記縮重合が完全に終結して金属酸化物のフレークになる。熱処理温度および時間は、溶媒や酸の除去を確実にし、かつ酸性染料の分解が起こらない条件が好ましく、通常は80～250 $^{\circ}\text{C}$ で5分間～24時間加熱する。酸性染料の分解を抑制する目的で、減圧下で熱処理を行う場合もある。

【0027】このようにして得られた金属酸化物フレーク状粉体の厚みは、溶液あるいは製膜条件等によって変化するが、概ね0.1～5 $\mu\text{m}$ であり、化粧品配合用としては好ましくは0.3～1.0、特に好ましくは0.4～0.9 $\mu\text{m}$ である。5 $\mu\text{m}$ より厚いと、製膜後の自由表面と基板付近との乾燥速度の差が大きくなりすぎ、基板に平行な方向での膜間剥離が発生するようになる。逆に0.1 $\mu\text{m}$ より薄いと、基板と膜との付着力が大きくなりすぎ、膜が基板から剥離しなくなる。またフレーク状粉体の粒径は平均粒径が1～100 $\mu\text{m}$ であり、化粧品配合用としては好ましくは3～50 $\mu\text{m}$ 、特に好ましくは7～30 $\mu\text{m}$ の大きさに粉砕・分級される。

【0028】本発明によって製造される酸性染料含有金属酸化物フレーク状粉体を配合した化粧品は、無機酸化物によって酸性染料が強固に内包固定化されているので、酸性染料がフレークから溶出したり、脱離したりすることがほとんどなく、耐ブリード性、耐水性、耐汗性に優れた安定な製品となる。特に本発明において、酸性染料を添加する液として、その重合度が100～3500の上記有機金属化合物の縮重合体を含むものを使用することにより、酸性染料溶出量の少ないフレーク状粉体が製造できる。これは、有機金属化合物の縮重合体によって、酸性染料分子の動きが制限され、金属酸化物フレーク状粉体中の酸性染料の固定化がより進むためと考えられる。また、酸性染料が皮膚に直接触れないので、皮膚や爪等を染めることがなく、またフレーク形状であることから、酸性染料が汗腺や毛穴に詰まることがなく、皮膚刺激がない安全な製品となる。

【0029】また、無機酸化物中に酸性染料が含有されていることにより、酸性染料分子の安定性が向上しており、耐光性、耐熱性が高く、鮮やかな発色を有する好ましい色調の製品となる。さらに、酸性染料含有フレーク状粉体が、互いに凝集することもなく、その表面が平滑であり、良好なすべり性を示すことから、伸展性（のび）、分散性、付着性が良く、使用触感に優れた製品となる。

【0030】本発明で言う化粧料には、上記酸性染料含有フレック状粉体の他、必要に応じ、通常用いられている顔料等を併用しても、何等差し支えない。例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、黄色酸化鉄、黒色酸化鉄、弁柄、群青、紺青、酸化クロム、水酸化クロム等の無機顔料、雲母チタン、オキシ塩化ビスマス等の真珠光沢顔料、シリカビーズ、ナイロン、アクリル等のプラスチックビーズ等の粉体、タルク、カオリン、マイカ、セリサイト、その他の雲母類、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、クレール等が例示される。

【0031】上記酸性染料含有フレック状粉体の配合量としては、その目的とする化粧料の種類により異なるが、顔料等の固体成分に対して1～80重量%の範囲で用いられ、特に2～50重量%の範囲が好ましい。これ以下の含有量では、使用触感が改善されない、発色が良くない等の問題点があり、逆に上限より多くの酸性染料含有フレック状粉体を添加しても、着色効果は上がり、他の成分が減少し、色調を整えたり、皮膚への付着性を上げることが困難になる。

【0032】また、本発明により製造された酸性染料含有フレック状粉体の化粧料中での分散性を向上させたり、感触を良くするために、このフレック状粉体の表面処理を施して、改質することは何等差し支えない。例えば、メチルヒドロジェンポリシロキサン、反応性アルキルポリシロキサン、金属石鹸の他、水素添加レシチン、アシルアミノ酸、アシル化コラーゲンのアルミニウム、マグネシウム、カルシウム、チタン、亜鉛、ジルコニウム、鉄より選ばれた金属塩等の、いわゆる疎水化剤で表面処理を行うと、フレック状ガラスの表面は親水性から疎水性に変わるため、化粧料の調合時に添加する油剤との馴染みが良くなり、感触の良い化粧料となる。

#### 【0033】

【実施例】以下に実施例を示す。

##### 実施例-1

シリコンテトラエトキシド1480ml、エタノール320ml、水2000ml、0.8N硝酸200mlを混合し、50℃で約20時間養生した。GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）を利用して、この液中のシリコンテトラエトキシドの重合度を求めたところ、平均値は約180であった。この液に、黄色4号（タートラジン、3-カルボキシ-5-ヒドロキシ-1-（4-スルホキシフェニル）-1H-4-ピラゾリルアゾ-4-ベンゼンスルホン酸三ナトリウム）21gを200mlの水に溶解させた溶液を添加、混合して、均一な液を得た。この液の粘度は5cPであり、室温で放置しても約1カ月間は、安定な液状であった。この液に、表面を研磨して平滑にした、厚さ0.5mmのステンレス板を浸漬して、50cm/minの速度で引き上げて、その表面に液を塗布した。これを150℃で約2分乾燥し

て、塗布されたゲル膜を剥離させ、フレック状とし、120℃で24時間熱処理した。走査型電子顕微鏡でフレックを観察したところ、表面は平滑で、厚みは約0.6μmであった。窒素吸着法によりこのフレックの表面積を測定したところ、比表面積が約20m<sup>2</sup>/gであり、直径8nm以下の細孔を有するシリカの多孔質体であった。フレック中の黄色4号含有量は、約5重量%であった。

【0034】この熱処理フレックをジェットミルで粉碎、分級して、平均粒径約23μmの鮮やかな黄色フレック状粉体を得た。このフレック状粉体は、互いに凝集することがなく、滑り性があり、独特の優れた触感を有していた。

【0035】上記フレック状粉体0.1gを試験管に採り、水10mlを添加して密栓し、50℃に保った恒温振とう器にセットし、毎分150回の振とうを行った。336時間後に水層を採り、遠心分離により粉体を除去した後、可視分光光度計を用いて、423nmの黄色4号起因の吸収ピーク強度を測定した。このピーク強度から酸性染料溶出量を求めたところ、酸性染料溶出量は、フレック状粉体中の酸性染料の約0.08%であった。

#### 【0036】実施例-2

市販のメチルシリケートオリゴマー MKCシリケートMS-56（三菱化学株式会社製、10～11量体）700ml、エタノール1775ml、2-プロパノール1775ml、水500ml、0.8N硝酸250mlを混合し、30℃で1時間養生して均一な液を得た。GPCを利用して、この液中のシリケートの重合度を求めたところ、平均値は約200であった。この液に黄色4号21gを添加し、50℃で12時間養生して塗布液とした。この液を用いて、実施例-1記載の方法で、フレック化、粉碎、分級を行い、平均粒径約23μmの鮮やかな黄色フレック状粉体を得た。このシリカフレック状粉体は、互いに凝集することがなく、滑り性があり、独特の優れた触感を有していた。

【0037】このフレック状粉体の酸性染料溶出量を、実施例-1記載の方法、条件で測定したところ、酸性染料溶出量は、フレック状粉体中の酸性染料の約0.07%であった。

#### 【0038】実施例-3

シリコンテトラエトキシド1480ml、エタノール320ml、水2000ml、0.8N硝酸200mlを混合し、50℃で約50時間、引続き30℃で約100時間養生した。GPCを利用して、この液中のシリコンテトラエトキシドの重合度を求めたところ、平均値は約3100であった。この液に、黄色4号21gを200mlの水に溶解させた溶液を添加、混合して、均一な液を得た。この液の粘度は12cPであり、室温で放置しても約1週間は、安定な液状であった。この液を用いて、実施例-1記載の方法で、フレック化、粉碎、分級

を行い、平均粒径約23 $\mu$ mの鮮やかな黄色のシリカフレーク状粉体を得た。このフレーク状粉体は、互いに凝集することがなく、滑り性がある、独特の優れた触感を有していた。

【0039】このフレーク状粉体の酸性染料溶出量を、実施例-1記載の方法、条件で測定したところ、酸性染料溶出量は、フレーク状粉体中の酸性染料の約0.04%であった。

#### 【0040】比較例-1

本比較例は、加水分解や縮重合を起こしていないシリコンテトラエトキシドと酸性染料を直接混合し、養生して塗布液を調製した例である。黄色4号21g、水2200ml、0.8N硝酸200ml、エタノール320ml、シリコンテトラエトキシド1480mlを混合し、50℃で約20時間養生して、均一な液を得た。この液を用いて、実施例-1記載の方法で、フレーク化、粉碎、分級を行い、平均粒径約23 $\mu$ mの鮮やかな黄色フレーク状粉体を得た。このフレーク状粉体は、互いに凝集することがなく、滑り性がある、独特の優れた触感を有していた。

【0041】このフレーク状粉体の酸性染料溶出量を、実施例-1記載の方法、条件で測定したところ、酸性染料溶出量は、フレーク状粉体中の酸性染料の約2.3%であった。

#### 【0042】比較例-2

シリコンテトラエトキシド1480ml、エタノール320ml、水2000ml、0.8N硝酸200mlを混合し、50℃で約50時間、引続き30℃で約260時間養生した。GPCを利用して、この液中のシリコンテトラエトキシドの重合度を求めたところ、平均値は約

5200であった。この液に、黄色4号21gを200mlの水に溶解させた溶液を添加、混合して、均一な液を得た。この液の粘度は43cPであり、室温放置1日以内にゲル化を起こし固化した。よって、この液を用いてフレークを安定に作製することは難しいことが確認できた。

#### 【0043】比較例-3

エチルシリケート（コルコート株式会社製エチルシリケート40、SiO<sub>2</sub>含有量40%）1000g、チタニソプロポキシド75g、エタノール500mlを混合しながら、1.5N硝酸100mlを滴下した。これを40℃で24時間養生した後、クチナシ青色素（株式会社アイゼン製クロシンプルーG、クチナシ青色素50%含有）44gを1200mlの純水に溶解した水溶液を加え、さらに50℃で約12時間養生して塗布液とした。

【0044】実施例-1記載の方法でフレーク化、熱処理、粉碎分級を行い、クチナシ青色素含有量約5%、厚み約0.6ミクロン、平均粒径約23ミクロンの青色フレーク状粉体を得た。このフレーク状粉体は、互いに凝集することがなく、滑り性がある、独特の優れた触感を有していた。上記フレーク状粉体の色素溶出量を、実施例-1記載の方法で、590nmの吸収ピークから求めたところ、クチナシ青色素溶出量は、フレーク状粉体中の色素の約2.0%であった。

#### 【0045】

【発明の効果】以上の本発明の詳細な説明及び実施例、比較例で明らかなように、本発明の酸性染料含有フレーク状粉体は、酸性染料溶出が少なく、より良い耐ブリード性、耐水性、耐汗性等を示す。